

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002313366
PUBLICATION DATE : 25-10-02

APPLICATION DATE : 12-04-01
APPLICATION NUMBER : 2001151726

APPLICANT : ICHIKAWA YU;

INVENTOR : HIRAKAWA SETSUKO;

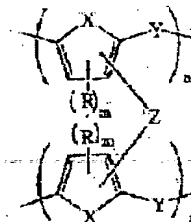
INT.CL. : H01M 8/02 B01D 71/32 B01D 71/58
B01D 71/66 C08J 5/22 C08L 41/00
C08L 65/00 C08L 71/00 C08L 79/00
H01M 8/10

TITLE : POLYMER ELECTROLYTE FILM, ITS
MANUFACTURING METHOD, AND
FUEL CELL USING POLYMER
ELECTROLYTE FILM

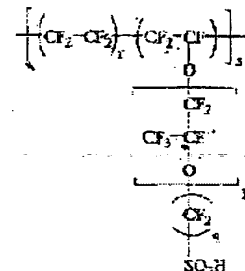
ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To offer a polymer electrolyte film and its manufacturing method to be favorably used in a solid fuel cell and exerting as well a high proton conductivity as a high methanol blocking characteristic and also provide such a fuel cell incorporating such an electrolyte film.

SOLUTION: The polymer electrolyte film is structured so that complex polymers having repeating units of general equations (1) and (2) are included in a perfluorosulfonic acid polymer film, and the fuel cell according to the invention incorporates this sort of polymer electrolyte film. Where X shows >NH-, >S-, -CH=CH-, while Y shows -NH-, -O-, -CH=CH- or should not necessarily be introduced, and Z represents H or two-valent hydrocarbon radical of C1 thru C8 which may be branched or ring formed. R is H, alkyl radical, or alkoxy radical, and m is integer 0-4, wherein R may be cyclic. Further, r is numeral 1-15, while p and q are numerals 0-20 and 1-10, respectively, and s can be set any arbitrarily.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



式 (1)



式 (2)

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-313366
(P2002-313366A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/32		B 0 1 D 71/32	4 F 0 7 1
71/58		71/58	4 J 0 0 2
71/66		71/66	5 H 0 2 6
C 0 8 J 5/22	CEW	C 0 8 J 5/22	CEW
審査請求 未請求 請求項の数10 書面 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-151726(P2001-151726)

(22) 出願日 平成13年4月12日 (2001. 4. 12)

(71) 出願人 501018634

財団法人上田繊維科学振興会

長野県上田市常田3丁目8番37号

(71) 出願人 599114025

谷口 彬雄

長野県上田市中央3-14-2-602

(71) 出願人 500583922

小山 俊樹

長野県上田市上野349-6 フレグランス

上野ヶ丘102

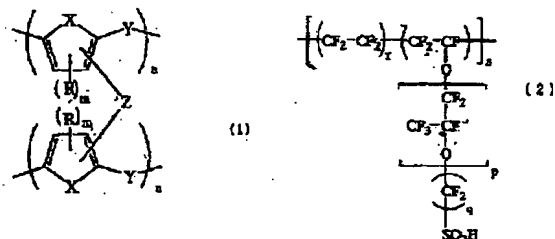
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜とその製造方法、及び高分子電解質膜を用いた燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】とくに固体燃料電池に用いた場合に、高いプロトン電導度とメタノールブロック性を兼ね備える高分子電解質膜とその製造方法、及び固体燃料電池を提供する。

【解決手段】一般式(1)～(2)の繰り返し単位を有する複合ポリマーをパーフルオロスルホン酸ポリマー膜中に含有する高分子電解質膜。これを用いた燃料電池

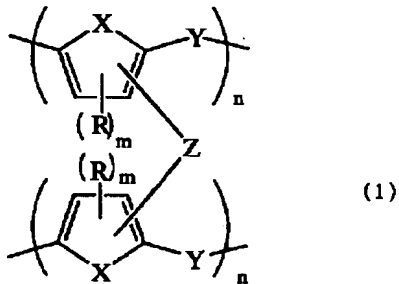


【ここで、Xは>NH、>S、-CH=CH-を示す。Yは-NH-、-O-、-CH=CH-を示し、または、導入しなくてもよい。ZはH、または、C1～8の枝分かれした、または、環を形成してもよい2価の炭化

水素基を示す。RはH、アルキル基、アルコキシ基を示し、mは0～4から選ばれる整数を示す。また、Rは環を形成してもよい。rは1～15、p、qはそれぞれ0～20、1～10から選ばれる数値を示す。sは任意に設定できる。]

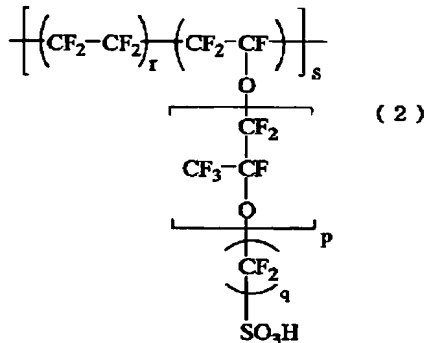
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)～(2)の繰り返し単位を有する複合ポリマーをパーフルオロスルホン酸ポリマー膜中に含有する高分子電解質膜。



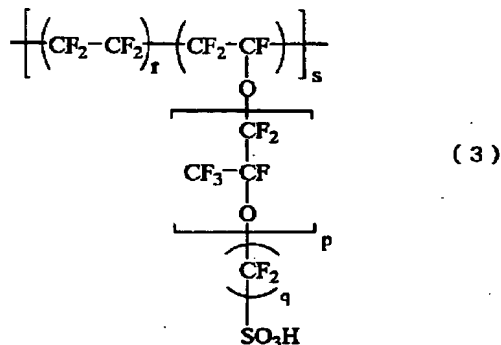
〔ここで、Xは>NH、>S、-CH=CH-を示す。Yは-NH-、-O-、-CH=CH-を示し、または、導入しなくてもよい。Zは水素、または、炭素数1～8の枝分かれした、または、環を形成してもよい2価の炭化水素基を示す。Rは水素、アルキル基、アルコキシ基を示し、mは0～4から選ばれる整数を示す。また、Rは環を形成してもよい。〕

【請求項2】パーフルオロスルホン酸ポリマー膜が、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1記載の高分子電解質膜。



〔ここで、rは1～15、p、qはそれぞれ0～20、1～10から選ばれる数値を示す。sは任意に設定できる。〕

【請求項3】パーフルオロスルホン酸ポリマー膜が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質膜。



〔ここで、rは5～13、5、pは1～20から選ばれ

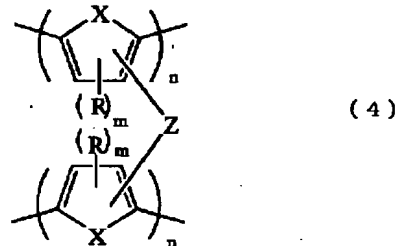
る数値を示す。sは任意に設定できる。〕

【請求項4】メタノールあるいはメタノールと水の混合物を燃料とする高分子固体燃料電池に用いる請求項1～3記載の直接メタノール燃料電池用高分子電解質膜。

【請求項5】上記一般式(1)の繰り返し単位を有する複合ポリマーをパーフルオロスルホン酸ポリマー膜中に酸化重合によって含有させることを特徴とする請求項1～3記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項6】請求項1～3記載の高分子電解質膜を用いた燃料電池。

【請求項7】複合ポリマーが、下記一般式(4)の繰り返し単位を有する高分子電解質膜。



〔ここで、Xは>NH、>Sを示す。Zは水素、または、炭素数0の炭化水素基を示す。Rは水素、アルキル基、アルコキシ基を示し、mは0～2から選ばれる整数を示す。また、Rは環を形成してもよい。〕

【請求項8】メタノールあるいはメタノールと水の混合物を燃料とする高分子固体燃料電池に用いる請求項7記載の直接メタノール燃料電池用高分子電解質膜。

【請求項9】上記一般式(4)の繰り返し単位を有するポリマーをパーフルオロスルホン酸ポリマー膜中に電解重合によって含有することを特徴とする請求項7記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項10】請求項7記載の高分子電解質膜を用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、とくに固体燃料電池に用いた場合に、高いプロトン電導度とメタノールブロッグ性を兼ね備える高分子電解質膜とその製造方法、及びその高分子電解質膜を使用した燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、高分子固体燃料電池としては、水素ガスを燃料に用いてパーフルオロスルホン酸ポリマーであるNafion(登録商標、以下同)膜を水素イオン伝導膜として使用するものが一般的であるが(Journal of Power Sources, 51巻, 129項, 1994年)、水素ガスを燃料に用いた高分子固体燃料電池は、1)水素ガスの供給に水素ポンプ、あるいは水素吸蔵合金が必要、2)水素ガスの供給・輸送における危険性、3)周辺保安装置のコストがかかる、という問題点を有している。

【0003】これに対し、メタノールを供給して改質器で変換した水素ガスを燃料とする高分子固体燃料電池は、供給燃料液体であることから高压容器等が不要で、供給・輸送における安全性も比較的高く、供給・輸送におけるコストも低く抑えられ、また、天然ガスからの生成が可能であることから、次世代の燃料電池として研究開発がなされている（固体高分子型燃料電池の発展と応用、69項、2000年）。

【0004】小型の改質器の開発により、自動車の改質型メタノール燃料電池として実用特性に近づいている（第105回J OEM講演要旨集、燃料電池の開発動向と発展、33項、1999年）。

【0005】ところで、高分子固体燃料電池の最大の特徴は固体の電解質膜を用いることで電池本体が軽量・コンパクトにできること、電解液の濃縮装置が不要であること、その結果エネルギー変換効率が高いこと、等が挙げられる。しかし、メタノール改質器を用いる改質型メタノール燃料電池においては、小型化が進められている（固体高分子型燃料電池の発展と応用、73項、2000年）が改質器は不可欠で、さらにそれを加熱するために回収した水素の一部を燃焼する等効率の点でも課題が残る。

【0006】一方、メタノールを改質せずに直接燃料電池の陽極に供給する直接メタノール燃料電池の研究が始められている（第105回J OEM講演要旨集、燃料電池の開発動向と発展、35項、1999年）。この直接メタノール燃料電池では改質器が不要であるため電池の大幅な軽量・コンパクト化が可能で、改質器の加熱が不要であるため、携帯型燃料電池としても期待される（Electrochimica Acta, 45号, 945項, 1999年）。しかしながら、メタノールの電解質膜への浸透・透過、さらに電解質膜ポリマーの溶出といった問題が未解決である。

【0007】現在、直接メタノール燃料電池用の電解質膜としても、主にパーフルオロスルホン酸ポリマーであるNafionが検討されている。また、Nafionに代わる電解質膜として、新たにリン酸エステル化させたポリビニルアルコール（P-PVA）を架橋によりゲル化させた電解質膜（Phys. Chem. Chem. Phys., 1巻, 2749項, 1999年）や電解質としてのポリマーを耐熱性多孔性基材細孔中に充填した膜（Polymer Preprints, Japan, 48巻, 10号, 1999年）、スルホン酸基を多く含有するポリイミド膜（Polymer Preprints, Japan, 48巻, 4号, 2000年）、また、アンモニウムイオンを用いて固定電荷を修飾したNafion膜（Polymer Preprints, Japan, 49巻, 11号, 2000年）等が提案されている。

【0008】こうした電解質膜において、プロトン電導

度とメタノールブロック性の両方が直接メタノール燃料電池に使用できる性能を示すまでには至っていない。例えば、5/14 Nafionを用いた電池では、低いメタノール濃度で駆動したとしても、アノードから供給したメタノールの約40%を透過させてしまう。この電解質膜へのメタノールの透過はメタノールクロスオーバーと呼ばれる。透過したメタノールは対極であるカソードへ到達し、カソードで反応される。これは燃料効率を下げるだけではなく、カソードの性能に悪影響を及ぼす。このメタノールクロスオーバーは、燃料であるメタノールの濃度が高いほど、また、電極の触媒作用が活発になる高温ほど顕著に起こる。

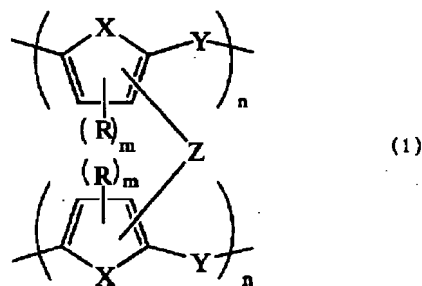
【0009】また、スルホン酸基を多く含有するポリイミド膜やアンモニウムイオンを用いて固定電荷を修飾したNafion膜についてはNafion膜単独に比べて高いメタノールブロック性を示しているが、プロトン電導度は電解質として用いるには不充分である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、直接メタノール燃料電池のための電解質膜として、低いメタノール透過性と燃料電池へ利用できるイオン電導性を併せ持つ直接メタノール燃料電池用高分子電解質膜を提供することを目的とする。

【0011】

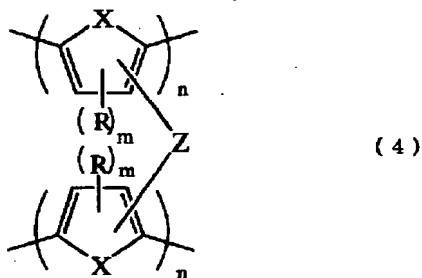
【課題を解決するための手段】本発明者は、直接メタノール燃料電池用高分子電解質膜における問題点を解決するため、パーフルオロスルホン酸ポリマー膜へ含有してもそのプロトン電導度を大きく低下させることなくメタノールブロック効果を発現する複合ポリマーを得るべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（1）で表される構造の少なくとも一種のポリマーを含有した直接メタノール燃料電池用高分子電解質膜が上記課題を解決するのに有用であることをつきとめ、本発明を完成するに至った。



〔ここで、Xは>NH、>S、-CH=CH-を示す。Yは-NH-、-O-、-CH=CH-を示し、または、導入しなくてもよい。Zは水素、または、炭素数1～8の枝分かれした、または、環を形成してもよい2価の炭化水素基を示す。Rは水素、アルキル基、アルコキシ基を示し、mは0～4から選ばれる整数を示す。また、Rは環を形成してもよい。〕

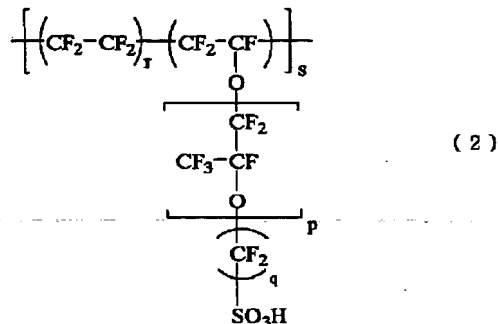
【0012】本発明においては、特定の構造を有するポリマーをパーフルオロスルホン酸ポリマー膜に含有させることで、燃料電池に利用できる程度のプロトン電導度とメタノールブロック性を同時に改善することを可能とした。即ち、特定の構造を有するポリマーをパーフルオロスルホン酸ポリマー膜に含有させることにより、パーフルオロスルホン酸ポリマー膜内のメタノールの通り道を塞ぎ、メタノールは透過しにくくなる。そのことによるプロトン電導性の低下は僅かでありながら、大きなメタノール透過ブロック性が発現する。

【0013】特定の繰り返し構造を有する複合ポリマーとしては、下記一般式(4)で表される繰り返し単位を有することが、得られる直接メタノール燃料電池用高分子電解質膜の特性上好ましい。



〔ここで、Xは>NH、>Sを示す。Zは水素、または、炭素数0の炭化水素基を示す。Rは水素、アルキル基、アルコキシ基を示し、mは0～2から選ばれる整数を示す。また、Rは環を形成してもよい。〕

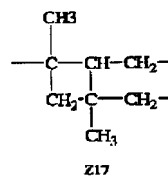
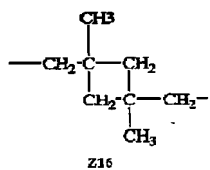
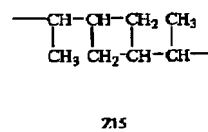
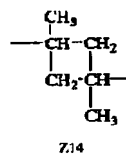
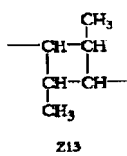
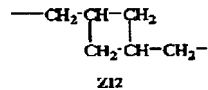
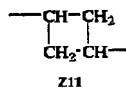
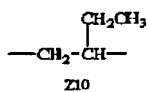
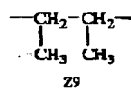
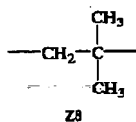
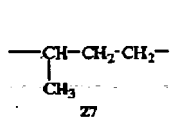
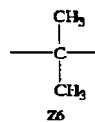
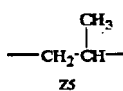
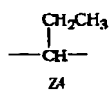
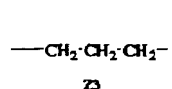
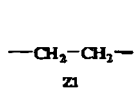
【0014】また、本発明において、パーフルオロスルホン酸ポリマー膜は下記一般式(2)で表される構造であることが、プロトン電導性を発現する上で好ましい。



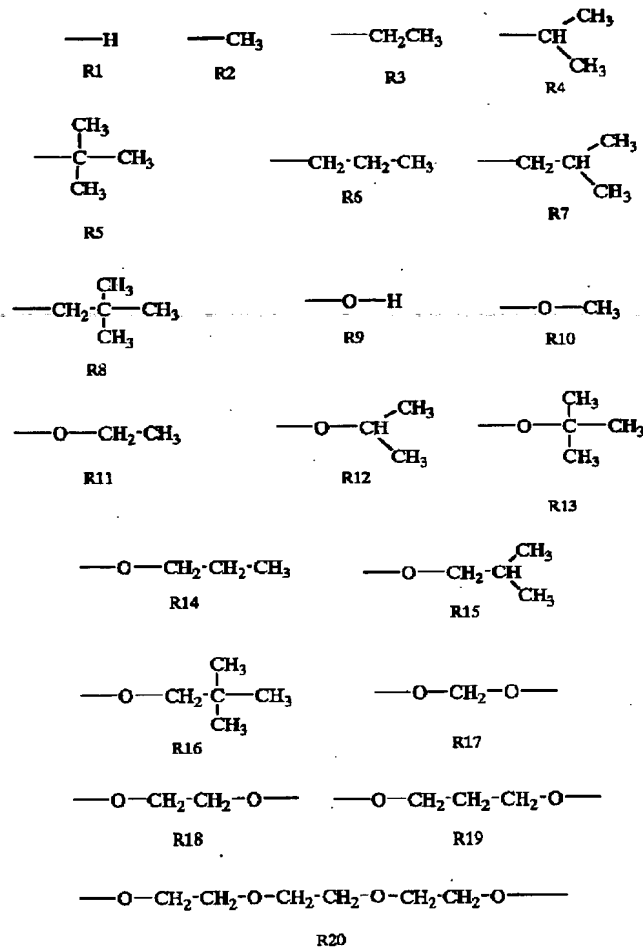
〔ここで、rは1～15、p、qはそれぞれ0～20、1～10から選ばれる数値を示す。sは任意に設定できる。〕

【0015】パーフルオロスルホン酸ポリマー膜のイオン導電度は、水またはメタノール水溶液に膨潤した状態で、0.01 S/cm以上、好ましくは0.05 S/cm以上であることが好ましく、また、特定の繰り返し構造を有する複合ポリマーの含有量は、パーフルオロスルホン酸ポリマーに対して、0.1～50重量%の範囲であることが好ましい。

【0016】また、前記一般式(1)および(4)において、Zの2価の炭化水素基としては以下の構造が挙げられる。



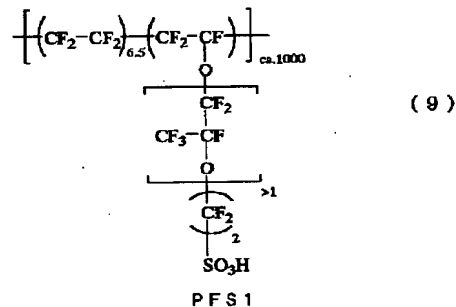
【0017】また、前記一般式（1）および（4）において、Rとしては以下の構造が挙げられる。



【0018】

【実施例】以下、実施例で本発明を説明する。

【実施例1】まず、下記構造式(8)で表される厚さ200 μm のパーフルオロスルホン酸ポリマー膜(PFS1)を図1で示したようなH型セルに挟み、セルの片側(A)に下記構造式(9)で表されるピロールを0.2Mの濃度で含むアセトニトリル溶液、もう片側(B)に塩化鉄(III)を0.2Mの濃度で含むアセトニトリル溶液を入れ、2時間25 $^{\circ}\text{C}$ でピロールを酸化重合した。その後、膜を0.1Mチオ硫酸ナトリウム水溶液に浸して脱ドーブを行い、下記構造式(10)で表されるポリピロール(PPy)を合成した。次に、5wt% H_2SO_4 水溶液および純水で各1時間ずつ煮沸し、スルホン酸基を酸型にすることによって、パーフルオロスルホン酸ポリマー膜(PFS1)中にポリピロールを含有させた直接メタノール燃料電池用高分子電解質膜(OPPFS1)を形成した。



【0019】図1のH型セルに直接メタノール燃料電池用高分子電解質膜(OPPFS1)を挟み、Aセルに入

れた0.1Mの硫酸を含む2Mメタノール水溶液からBセルの純水中に透過してくるメタノールの透過係数を60℃で測定し、メタノールブロック率を求めた。また、プロトン電導度も測定した。それらの結果を表1に示した。

【0020】

【実施例2】実施例1におけるセルAの組成を、ピロール0.35M、セルBの組成を塩化鉄(III)0.35Mに変え、約6時間25℃で攪拌し、直接メタノール*

*燃料電池用電解質膜(PPFS2)を作製した。その評価の結果を表1に示した。

【0021】

【比較例1】実施例1におけるセルAの組成をピロール0Mとした以外は実施例1と同様の操作を行い、比較用電解質膜(PPFS3)を形成した。その評価の結果を表1に示した。

【表1】

サンプル	イオン電導度 (S/cm)	メタノール透過係数 (kg/m ² h)	比較例1に対する メタノールブロック率 (%)
PPFS1(実施例1)	1.4×10^{-1}	1.6×10^{-1}	55
PPFS2(実施例2)	1.0×10^{-1}	0.72×10^{-1}	80
PPFS3(比較例1)	5.8×10^{-1}	3.6×10^{-1}	0

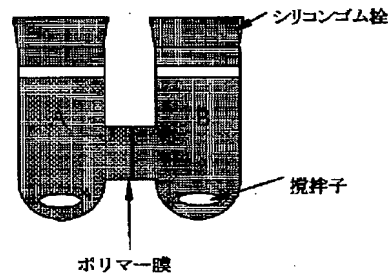


図1

【0022】

【発明の効果】本発明の高分子電解質膜は、高いプロトン電導度を維持したまま、メタノールの透過を抑制することができ、あらゆる分野での分離膜として使用することができる。具体的な例としては、純水製造用固体高分子電解質膜、苛性ソーダ製造用固体高分子電解質膜、純*

※水の電気分解による水素・酸素ガスの製造用固体高分子電解質膜、隔膜式電気化学酸素センサ用固体高分子電解質膜などが挙げられる。さらに、直接メタノール燃料電池用高分子電解質膜としても有効に使用できるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 41/00
65/00
71/00
79/00

H 0 1 M 8/10

C 0 8 L 41/00
65/00
71/00
79/00

H 0 1 M 8/10

Y
Z

(71)出願人 501201812

市川 結

長野県上田市古里791-12 サンコート古
里B-201

(72)発明者 小山 俊樹

長野県上田市上野349-6 フレグランス上
野ヶ丘102

(72)発明者 市川 結

長野県上田市古里791-12サンコート古里
B-201

(8)

特開 2 0 0 2 - 3 1 3 3 6 6

(72)発明者 谷口 彬雄
長野県上田市中央 3 - 14 - 2 - 602
(72)発明者 平川 節子
群馬県吾妻郡草津町 464 - 837

F ターム (参考) 4D006 GA41 JA02C MA03 MB03
MB06 MB07 MC28 MC28X
MC57 MC61 NA12 NA18 PA01
PB13 PB32 PC80
4F071 AA27X AA39X AA51 AA58
AA69 AH15 FA02 FA05 FB06
FC01
4J002 BD15W BQ00W CE00 CH00
CM00 GD01 GQ00
5H026 AA06 AA08 CX05 EE19 HH00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.